



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 02 464 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 43 02 464.5
⑳ Anmeldetag: 29. 1. 93
㉑ Offenlegungstag: 4. 8. 94

⑥ Int. Cl.⁵:
C 07 C 31/20
C 07 C 29/132
// B01J 23/86, 23/80,
23/72, 21/04, A23L
1/00, A24B 15/32,
A61K 7/00, C10M
105/14, 129/08, C10N
40:08, 40:30, C09K
3/18

DE 43 02 464 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑧ Erfinder:
Fleckenstein, Theo, Dr., 4010 Hilden, DE; Göbel,
Gerd, Dr., 5000 Köln, DE; Carduck, Franz-Josef, Dr.,
5657 Haan, DE

⑥4 Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin

⑥7 Man hydriert Glycerin in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators, der ein elementares Metall, ein Metallsalz, ein Metalloxid und/oder eine andere Metallverbindung und/oder -legierung der I. und/oder VII. Nebengruppe enthält, zu 1,2-Propandiol mit verdünntem oder unverdünntem Wasserstoff bei Drücken von 20 bis 300 bar, insbesondere bei 100 bis 250 bar, und Temperaturen von 150°C bis 320°C in kontinuierlicher Fahrweise. Dabei leitet man Glycerin in dampfförmiger oder flüssiger Form über ein Katalysatorfestbett. Ein großtechnisch einsetzbares Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus einem nachwachsenden Rohstoff wird damit bereitgestellt.

DE 43 02 464 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 94 408 031/117

5/41

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol (Propylenglycol). 1,2-Propandiol wird heutzutage in großtechnischen Maßstab aus Propylenoxid (Propenoxid) durch Wasseranlagerung hergestellt. Es wird in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, nämlich in der Nahrungsmittelindustrie, als Lösungsmittel für Farbstoffe und Aromen, als Feuchthaltemittel für Tabak, in Kosmetika, als Bestandteil von Brems- und hydraulischen Flüssigkeiten, Frostschutzmitteln, Schmiermitteln in Kältemaschinen, als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Wachse, Farbstoffe usw. Es dient auch als Ausgangsprodukt zur Herstellung anderer Produkte. Durch Veresterung, und/oder Veretherung lassen sich zahlreiche, als Lösungsmittel, zu Synthesen, als Weichmacher, Verdickungsmittel, Emulgatoren usw. verwendbare Produkte gewinnen.

Nahezu das gesamte zur Zeit angebotene Propylenglycol wird aus fossilen Rohstoffen, nämlich letztlich aus Erdgas und Erdöl gewonnen. Im Zuge des weltweiten Trends zum Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen besteht jedoch ein Bedürfnis nach aus regenerativen Rohstoffen hergestelltem 1,2-Propandiol. Insbesondere beim Einsatz von 1,2-Propandiol in Nahrungs- und Genußmitteln sowie im kosmetischen und pharmazeutischen Bereich ist eine immer stärker werdende Forderung nach einem auf native Rohstoffe zurückgehenden Produkt zu erwarten. Dieser Trend besteht auch bei aus 1,2-Propandiol synthetisierten Stoffen.

Aus der EP 254 189 A2 bzw. der korrespondierenden US 4,982,020 ist zwar ein Verfahren bekannt, das, ausgehend von natürlichen Ölen und Fetten, die Herstellung von 1,2-Propandiol beschreibt. Es handelt sich hier jedoch in erster Linie um ein Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen aus Triglyceriden durch deren Hydrierung, wobei zusätzlich 1,2-Propandiol in hoher Ausbeute anfällt.

Auch die Hydrierung von Glycerin zu Propylenglycol ist seit längerem bekannt und z. B. in Z. physikal. Chem. Abt. A. 159 (1932) 352 und J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 4680 beschrieben. Das Verfahren wird im einzelnen und näher beschrieben in den deutschen Patentschriften 524 101 und 541 362 aus dem Jahre 1931. So wird nach der deutschen Patentschrift 524 101 Glycerin in einem Laborversuch über einem Kupferchromat-Kontakt bei einer Temperatur von 200 bis 210°C zu 1,2-Propandiol und Propanol hydriert. Die Ausbeute von 1,2-Propandiol beträgt bis zu 70%. Nach der deutschen Patentschrift 541 362 wird Glycerin bei 200 bis 240°C und 100 bar in Anwesenheit eines Nickelkatalysators zu 1,2-Propandiol hydriert. In allen diesen Fällen handelt es sich jedoch um Versuche im Labormaßstab, ohne daß die großtechnische Eignung nachgewiesen wurde.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein großtechnisch einsetzbares Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus einem nachwachsenden Rohstoff zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Glycerin in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators, der ein elementares Metall, ein Metallsalz, ein Metalloxid und/oder eine andere Metallverbindung und/oder -legierung der I. und/oder VIII. Nebengruppe enthält, zu 1,2-Propandiol mit verdünntem oder unverdünntem Wasserstoff bei Drücken von 20 bis 300 bar, insbesondere bei 100 bis 250 bar, und Temperaturen von 150°C bis 320°C in kontinuierlicher Fahrweise hydriert, wobei man Glycerin in dampfförmiger oder flüssiger Form über ein Katalysatorfestbett leitet. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit, das gegenüber Glycerin auf lange Sicht immer wertvollere Propandiol aus Glycerin zu gewinnen. Es ist nämlich zu erwarten, daß der Wert von Glycerin langfristig unter den von 1,2-Propandiol fällt.

Die unter Wasserabspaltung ablaufende Reaktion kann mit hohen Umsatzgraden und hoher Selektivität durchgeführt werden.

Als Katalysatoren kommen Voll- und Trägerkontakte in Frage, die als Hauptkomponente Metalle, Metallsalze oder Metalloxide oder dergleichen der I. und VIII. Nebengruppe enthalten. Weitere Metalle können als Dotierungen zur Verbesserung der Eigenschaften zugesetzt sein.

Der Katalysator kann dabei auf unterschiedliche Weise hergestellt worden sein. Es kommen Fällung der Metallsalze, Imprägnierung, Ionenaustausch oder Festkörperreaktionen in Betracht, um nur einige Beispiele zu nennen.

Als Katalysator können die an sich bekannten Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die z. B. in der Herstellung von Fettalkoholen aus Fettsäuremethylester oder in der Härtung von Fettsäure Verwendung finden. Insbesondere wird jedoch vorgeschlagen, daß man das Verfahren mit Katalysatoren durchführt, die Kupfer als Aktivkomponente besitzen und zwar z. B. in Form von Cu-Chromit, Cu-Zinkoxid, Cu-Aluminiumoxid oder Cu-Siliziumdioxid.

Der bevorzugt verwendete Cu-Chromit enthält 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, 23 bis 30 Gew.-% Chrom, bezogen jeweils auf die oxidische Katalysatormasse, sowie gewünschtenfalls weitere Übergangsmetalle in Form ihrer Oxide. Dabei ist es günstig, wenn der Katalysator 1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-% Barium, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse enthält. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthält der Katalysator 32 bis 38 Gew.-% Kupfer, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 26 bis 30 Gew.-% Chrom, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium, 0,5 bis 2 Gew.-% Silicium und zusätzlich je 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, Mangan, Zirkon und/ oder Cer, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse. Dieser Katalysator und sein Herstellungsverfahren ist ausführlich in der EP 254 189 A2 beschrieben. Auf die dort enthaltene Offenbarung wird hier ausdrücklich Bezug genommen, und die dort gegebenen Informationen sollen auch Bestandteil der vorliegenden Anmeldung sein. Die Erfindung ist jedoch nicht auf Cu-Chromit-Katalysatoren eingeschränkt. Auch andere Katalysatoren, z. B. Cu/ZnO oder Cu/Al₂O₃, sind einsetzbar.

Wichtig und bevorzugt ist, daß der Katalysator eine hohe Oberfläche und Porosität hat, so daß eine hohe Aktivität und Selektivität sowie eine für technische Anwendungen besonders wichtige hohe Standzeit erreicht wird. So ist vorteilhaft, wenn der verwendete Katalysator eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 80 m²/g, bevorzugt 25 bis 70 m²/g sowie ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 1,0 cm³/g aufweist.

Der in den Beispielen 3 bis 8 verwendete Cu-ZnO-Katalysator ist in "Journal für praktische Chemie", 4. Reihe, Band 15 (1962) beschrieben. Der Cu-Al₂O₃-Katalysator ist kommerziell bei der Fa. Mallinckrodt, Calsicat

erhältlich. Die Kenndaten beider Katalysatoren sind weiter unten tabellarisch zusammengefaßt.

Die Reaktion selber kann in ähnlichen Reaktoren durchgeführt werden, die für die Herstellung von Fettalkoholen durch Hydrierung von Fettsäuremethylester oder direkt aus Triglyceriden üblich und bekannt sind. Günstig ist, wenn man die Hydrierung in isotherm betriebenen Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren durchführt. Die Reaktionsparameter Temperatur und Druck können der jeweiligen Katalysatoraktivität entsprechend angepaßt werden. Die Reaktionswärme wird größtenteils über die Reaktorwand abgeführt, so daß eine praktisch isotherme Fahrweise möglich ist. Mit dieser Verfahrensführung kann die Hydrierreaktion so gesteuert werden, daß die Reaktion auf der Stufe der gewünschten Reaktionsprodukte angehalten wird. Insbesondere wird vorgeschlagen, daß man flüssiges Glycerin in Rieselfahrweise, auch "trickle-bed" genannt, im Gleich- oder Gegenstrom mit Wasserstoff über das Katalysatorfestbett leitet.

Ein optimales Hydrierergebnis läßt sich dadurch einstellen, daß man Glycerin ohne Rückvermischung mit einer definierten Verweilzeit durch die Katalysatorschüttung in dem bzw. den Reaktionsrohr(en) führt.

Bei der Reaktionsführung wird insbesondere ein molares Verhältnis von Wasserstoff zu Glycerin von 2 bis 500 eingestellt und überschüssigen Wasserstoff im Kreis fährt.

Ein propylenoxidfreies und polymerfreies Produkt höchster Reinheit wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten. Zur Aufarbeitung wird aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch Wasser abgezogen, und gewünschtenfalls werden weitere Aufarbeitungsschritte vorgenommen.

Im folgenden werden Beispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben, die die Eignung des Verfahrens im technischen Maßstab belegen. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

Beispiele 1 und 2

Ein 2 m langes Reaktionsrohr mit dem Innendurchmesser 25 mm wurde mit Kupferchromit-Tabletten ($1/8'' \times 1/8''$), die nach Example 1 der US 4,982,020 hergestellt wurden und auch zur Hydrierung von Glyceriden zu Festalkohol und 1,2-Propandiol geeignet sind, gefüllt. Zunächst wurde mit 1% Wasserstoff in Stickstoff aktiviert und anschließend bei 200 bar hydriert.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Analyseergebnis des Reaktionsgemisches nach der Festbetthydrierung von Glycerin

Katalysator: Cu-Chromit, Tabletten (1/8" x 1/8")

Beispiel	1	2
Reaktionstemperatur (°C)	225	270
Belastung an Glycerin (1/1 h)	0,25	0,5
Reaktionsdruck (bar)	200	200
Molares Wasserstoff/Glycerin-Verhältnis	25 : 1	25 : 1
<u>Produktzusammensetzung</u> (in Gew.-%)		
Glycerin	23,5	< 0,1
1,2 Propandiol	54,2	42,2
n-Propanol	n.n.	9,8
i-Propanol	1,0	3,8
Ethanol	0,9	2,8
Methanol	1,3	3,5
unbekannt	1,0	1,0
Wasser	18,1	36,8

n.n.: nicht nachweisbar

Beispiele 3 bis 8

Die Versuche wurden mit einem Reaktionsrohr wie in den Beispielen 1 und 2 gefahren. Ein Cu/ZnO-Katalysator in Form von 4 mm x 4 mm-Tabletten wurde eingesetzt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Beispiele 9 bis 10

Auch diese Versuche wurden mit einem Reaktionsrohr wie in den Beispielen 1 und 2 durchgeführt. Ein Cu/Al₂O₃-Katalysator der Fa. Mallinckrodt, Calsicat in Form von 1/8" x 1/8"-Tabletten wurde verwendet. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Kennzahlen der in den Beispielen 3 bis 10 eingesetzten Katalysatoren sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 2

Versuchsbedingungen und Analysenergebnisse zur Festbetthydrierung von Glycerin

Beispiel	3	4	5	6	7	8	5
Reaktionstemperatur °C	180	200	220	240	240	240	10
LHSV (Glycerin), 1/h	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	15
Reaktionsdruck, bar	250	250	250	250	150	50	
Wasserstoff/Glycerin, mol/mol	130	130	130	130	130	130	
<u>Produktzusammensetzung,</u>							20
Gew.-%							
Glycerin	35,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
1,2-Propandiol	47,8	68,4	64,9	34,9	31,1	22,7	25
n-Propandiol	0,1	0,4	0,9	2,8	2,6	3,1	
i-Propandiol	0,1	0,2	0,6	2,6	2,8	1,9	
Methanol	1,1	1,8	1,4	2	1,5	1,2	30
Ethanol	0,1	0,3	0,6	1,6	1,7	1,6	
Hydroxyaceton	0,1	0	0	0	0,1	0,2	
unbekannt	0,05	5,4	7,4	22,8	25,5	34	35
Wasser	14,75	23,5	24,2	33,3	34,7	35,3	40
							45
							50
							55
							60
							65

Tabelle 3

Versuchsbedingungen und Analysenergebnisse zur Festbetthydrierung von Glycerin

5	Beispiel	9	10
10	Reaktionstemperatur °C	220	240
	LHSV (Glycerin), 1/h	1	1
	Reaktionsdruck, bar	250	250
15	Wasserstoff/Glycerin, mol/mol	130	130
	<u>Produktzusammensetzung,</u>		
20	Gew.-%		
	Glycerin	8,2	<0,1
	1,2-Propandiol	66,5	62,2
25	n-Propandiol	0,7	3,2
	i-Propandiol	0,3	2,1
	Methanol	1,3	1,8
30	Ethanol	0,2	0,7
	Hydroxyacetone	0,1	0,2
	unbekannt	1,5	5,3
35	Wasser	21,2	24,5

Tabelle 4

Katalysatorkennndaten

45	Typ	Cu/ZnO	Cu/Al ₂ O ₃
	Kupfergehalt (berechnet als CuO in Gew.-%)	35 - 40	80 - 88
50	Form	Tabletten	Tabletten
	Größe, mm	4 x 4	3,2 x 3,2
55	Schüttgewicht kg/l	1,2 - 1,4	1,6 - 2,0
60	spez. Oberfläche (BET, m ² /g)	55 - 70	45 - 55
	Porenvolumen, cm ³ /g	0,29 - 0,42	0,1 - 0,18
65	mittlerer Porenradius, nm	15 - 25	13 - 19

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators, der ein elementares Metall, ein Metallsalz, ein Metalloxid und/oder eine andere Metallverbindung und/oder -legierung der I. und/oder VIII. Nebengruppe enthält, zu 1,2-Propandiol mit verdünntem oder unverdünntem Wasserstoff bei Drücken von 20 bis 300 bar, insbesondere bei 100 bis 250 bar, und Temperaturen von 150°C bis 320°C in kontinuierlicher Fahrweise hydriert, wobei man Glycerin in dampfförmiger oder flüssiger Form über ein Katalysatorfestbett leitet. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit kupferhaltigen Katalysatoren durchführt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt, die 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, 23 bis 30 Gew.-% Chrom, bezogen jeweils auf die oxidische Katalysatormasse, sowie gewünschtenfalls weitere Übergangsmetalle in Form ihrer Oxide enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator außerdem 1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-%, Barium, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, enthält. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 32 bis 38 Gew.-% Kupfer, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 26 bis 30 Gew.-% Chrom, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium, 0,5 bis 2 Gew.-% Silicium, und zusätzlich je 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, Mangan, Zirkon und/oder Cer, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cu/ZnO-Katalysator einsetzt. 20
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cu/Al₂O₃-Katalysator einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Katalysator eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 80 m²/g, bevorzugt 25 bis 70 m²/g, aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Katalysator ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 1,0 cm³/g aufweist. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in isotherm betriebenen Rohrreaktoren oder in Rohrbündelreaktoren durchführt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssiges Glycerin in Rieselfahrweise ("trickle-bed") im Gleich- oder Gegenstrom mit Wasserstoff über das Katalysatorfestbett leitet. 30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin ohne Rückvermischung mit einer definierten Verweilzeit durch die Katalysatorschüttung in dem bzw. den Reaktionsrohr(en) führt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein molares Verhältnis von Wasserstoff zu Glycerin von 2 bis 500 einstellt und überschüssigen Wasserstoff im Kreis fährt. 35
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch Wasser abzieht und gewünschtenfalls weitere Aufarbeitungsschritte vornimmt.

- Leerseite -